PCT WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation [5] :
C01D 15/10, A61K 33/00
C11D 3/39

A1

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 92/17404

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 15. Oktober 1992 (15.10.92)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP92/00577

(22) Internationales Anmeldedatum: 17. März 1992 (17.03.92)

(30) Prioritätsdaten:
P 41 09 954.0 26. März 1991 (26.03.91) DE

(71) Anmelder *(für alle Bestimmungsstaaten ausser US):* HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; Henkelstraße 67, D-4000 Düsseldorf 13 (DE).

(72) Erfinder; und
(75) Erfinder/Anmelder *(nur für US) :* BLOCK, Christian [DE/DE]; Domstraße 41, D-5000 Köln (DE). SCHREIBER, Gerald [DE/DE]; Emil-barth-str. 109, D-4000 Düsseldorf 13 (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN; TFP/Patentabteilung, Postfach 11 00, D-4000 Düsseldorf 13 (DE).

(81) Bestimmungsstaaten: AT (europäisches Patent), BE (europäisches Patent), CH (europäisches Patent), DE (europäisches Patent), DK (europäisches Patent), ES (europäisches Patent), FR (europäisches Patent), GB (europäisches Patent), GR (europäisches Patent), IT (europäisches Patent), JP, LU (europäisches Patent), MC (europäisches Patent), NL (europäisches Patent), SE (europäisches Patent), US.

Veröffentlicht
Mit internationalem Recherchenbericht.

(54) Title: STABILISED SODIUM PERCARBONATE

(54) Bezeichnung: STABILISIERTES NATRIUMPERCARBONAT

(57) Abstract

Sodium percarbonate, which has only a limited shelf life in the presence of moisture, can be effectively stabilised by coating with mixture of low and high-melting-point carboxylic acids. A particularly suitable mixture is one of 20 to 80 wt. % of a carboxylic acid melting below 35 °C and 80 to 20 wt. % of one melting above 35 °C. The coating substance is preferably applied in molten form.

(57) Zusammenfassung

Natriumpercarbonat, das in Gegenwart von Feuchtigkeit nur wenig lagerstabil ist, kann durch Umhüllung mit einem Gemisch aus niedrig und hoch schmelzenden Carbonsäuren wirksam stabilisiert werden. Besonders geeignet ist ein Gemisch aus 20 - 80 Gew.-% einer unterhalb 35 °C schmelzenden und 80 - 20 Gew.-% einer oberhalb 35 °C schmelzenden Carbonsäure. Die Hüllsubstanz wird vorzugsweise in geschmolzener Form aufgebracht.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Code, die zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	FI	Finnland	MN	Mongolei
AU	Australien	FR	Frankreich	MR	Mauritanien
BB	Barbados	GA	Gabon	MW	Malawi
BE	Belgien	GB	Vereinigtes Königreich	NL	Niederlande
BF	Burkina Faso	GN	Guinea	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	GR	Griechenland	PL	Polen
BJ	Benin	HU	Ungarn	RO	Rumänien
BR	Brasilien	IE	Irland	RU	Russische Föderation
CA	Kanada	IT	Italien	SD	Sudan
CF	Zentrale Afrikanische Republik	JP	Japan	SE	Schweden
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SN	Senegal
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SU	Soviet Union
CI	Côte d'Ivoire	LI	Liechtenstein	TD	Tschad
CM	Kamerun	LK	Sri Lanka	TG	Togo
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	US	Vereinigte Staaten von Amerika
DE*	Deutschland	MC	Monaco		
DK	Dänemark	MG	Madagaskar		
ES	Spanien	ML	Mali		

"Stabilisiertes Natriumpercarbonat"

Die vorliegende Erfindung betrifft stabilisierte anorganische Peroxyverbindungen, ein Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung.

Anorganische Peroxyverbindungen werden heute auf verschiedensten Gebieten als Oxidationsmittel eingesetzt. So dienen sie beispielsweise in Wasch- und Reinigungsmitteln als bleichendes Agens für bestimmte schwer entfernbare Flecken. Man verwendet in diesen Mitteln in erster Linie Natriumperborat in Form des Tetrahydrats, weil diese Verbindung selbst unter ungünstigen Lagerbedingungen eine außerordentlich hohe Stabilität aufweist. Nachteilig ist jedoch der verhältnismäßig geringe Gehalt an Aktivsauerstoff, der bei etwa 10 % liegt. Aus diesen und anderen Gründen ist man schon seit langer Zeit bemüht, andere anorganische Peroxyverbindungen zu finden, die für diese Anwendung in Frage kommen. Besonderes Interesse hat dabei vor allem das sogenannte Natriumpercarbonat gefunden, eine Additionsverbindung, bei der pro Mol Na_2CO_3 1,5 Mol H_2O_2 im Kristallgitter eingelagert sind. Neben dem hohen Gehalt an Aktivsauerstoff, der theoretisch 15,3 Gew.-% beträgt, weist Natriumpercarbonat auch eine hohe Lösegeschwindigkeit in Wasser auf. In reiner Form ist Natriumpercarbonat allerdings nicht ausreichend lagerstabil, so daß es üblicherweise nur in stabilisierter Form im Handel angeboten wird. Besonders verbreitet ist der Zusatz stabilisierend wirkender Salze, beispielsweise Alkaliphosphaten und Alkalisilikaten. Auch diese handelsüblichen Percarbonatqualitäten genügen aber in vielen Fällen nicht den Stabilitätsanforderungen, die an anorganische Perverbindungen etwa bei Lagerung in feuchter Atmosphäre gestellt werden, so daß es nicht an Versuchen gefehlt hat, auf anderem Wege zu einer stärkeren Stabilisierung zu kommen. Zahlreiche derartige Vorschläge richten sich auf die Umhüllung der Percarbonatteilchen mit geeigneten Schutzsubstanzen, die dafür sorgen sollen, daß der Kontakt mit Feuchtigkeit und

anderen die Stabilität beeinträchtigenden Substanzen vermindert wird. So sind beispielsweise in der deutschen Offenlegungsschrift 22 03 885 als wasserunlösliche Hüllsubstanzen Fettsäuren, Fettsäureglycerinester, Fettsäurealkanolamide und langkettige aliphatische Alkohole vorgeschlagen worden. In der europäischen Patentanmeldung 30 759 werden für den gleichen Zweck anstelle von Fettsäuren und Fettalkoholen auch langkettige Kohlenwasserstoffe eingesetzt. Von den hier vorgeschlagenen Überzugsmitteln besitzen für den Einsatz des Percarbonats in Wasch- und Reinigungsmitteln die Fettsäuren besondere Bedeutung, da sie in den alkalischen Flotten dieser Mittel in die Seifen übergeführt werden und zum Reinigungsvorgang beitragen können. Die Brauchbarkeit der Fettsäuren als Hüllsubstanzen ist jedoch eingeschränkt, sei es durch unzureichende Stabilisierung des Percarbonats, sei es durch Klebrigkeit der Körnchen, die zu verminderter Rieselfähigkeit führt, oder sei es durch verminderte Lösegeschwindigkeit der umhüllten Percarbonatkörner in Wasser. Dehalb wird beispielsweise in der US-PS 3 979 318 vorgeschlagen, in die als Hüllmaterial verwendeten hydrophoben Substanzen Natriumperborat einzuarbeiten. Dies ist allerdings eine Maßnahme, die nur in Einzelfällen zu einer Verbesserung führt und die zudem gerade auf das Material zurückgreift, das substituiert werden soll.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es deshalb, eine andere Möglichkeit zur Stabilisierung von Percarbonat mit Hilfe von langkettigen aliphatischen Carbonsäuren zu finden, die zu insgesamt besseren Resultaten führt.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß diese Aufgabe gelöst werden kann, wenn man bestimmte Gemische von aliphatischen Carbonsäuren zur Umhüllung des Percarbonats verwendet.

Gegenstand der Erfindung ist ein Percarbonat, das durch Umhüllung mit langkettigen aliphatischen Carbonsäuren, die wenigstens 8 und, vorzugsweise, nicht mehr als 24 C-Atome aufweisen, gegen Zersetzung stabilisiert ist und das dadurch gekennzeichnet ist, daß die Hüllsubstanz zumindest teilweise aus einem Gemisch von

a) mindestens einer unterhalb 35 °C schmelzenden Carbonsäure und
b) mindestens einer bei 35 °C oder darüber schmelzenden Carbonsäure

besteht. Vorzugsweise setzt sich das Carbonsäuregemisch aus 5 bis 95 Gew.-% der Komponente a und 95 bis 5 Gew.-% der Komponente b zusammen.

Das erfindungsgemäße stabilisierte Percarbonat weist eine außerordentliche Beständigkeit selbst in feuchter und warmer Atmosphäre auf, ist gut rieselfähig, verklumpt nicht und löst sich ausreichend leicht auch in kaltem Wasser auf. Die Lagerstabilität in Gegenwart anderer Bestandteile von Wasch- und Reinigungsmitteln erreicht in vielen Fällen die des Perboratetrahydrats. Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist daher die Verwendung des erfindungsgemäßen Percarbonats als oxidierender Wirkstoff in Wasch- und Reinigungsmitteln sowie in Desinfektionsmitteln.

Bei den erfindungsgemäß zur Umhüllung des Percarbonats verwendeten Carbonsäuren handelt es sich um langkettige aliphatische Carbonsäuren, die wenigstens 8 C-Atome und, vorzugsweise, nicht mehr als 24 C-Atome aufweisen und die gesättigt oder ungesättigt sein können, vorzugsweise aber überwiegend bis vollständig gesättigt sind. Verwendbar sind sowohl synthetische Carbonsäuren als auch, vorzugsweise, Carbonsäuren natürlichen Ursprungs, wie sie durch Hydrolyse von tierischen und pflanzenlichen Fetten und Ölen und Fraktionierung des dabei anfallenden Carbonsäuregemischs erhalten werden.

Als Komponente a des im Hüllmaterial eingesetzten Carbonsäuregemischs eignen sich Carbonsäuren mit 8 und mehr C-Atomen, sofern sie als Reinsubstanzen Schmelzpunkte unterhalb 35 °C, vorzugsweise unterhalb 32 °C aufweisen. Zu dieser Gruppe von Carbonsäuren zählen die langkettigen unverzweigten gesättigten Monocarbonsäuren mit 8 bis 11 C-Atomen und verschiedene verzweigte gesättigte Carbonsäuren, die auch 12 und mehr C-Atome aufweisen können. Zu den letzteren gehören beispielsweise Isopalmitinsäure (2-Hexyl-1-decansäure), die durch Oxidation des entsprechenden Guerbetalkohols gewonnen wird, Isostearinsäure, eine C_{18}-Carbonsäure mit statistischer Methylverzweigung (z. B. Prisorine 3501 der Firma Unichema), und Isononansäure (3,5,5-Trimethyl-1-hexansäure). Weiterhin eignen sich als Komponente a die durch Dimerisierung von Ölsäure erhältlichen sogenannten Dimerfettsäuren, die bei Raumtemperatur flüssig sind. Schließlich sind auch noch

die ungesättigten aliphatischen Carbonsäuren, die sowohl verzweigt als auch unverzweigt sein können, zu erwähnen, beispielsweise Ölsäure, Linolsäure und Ricinolsäure. Bevorzugt werden als Komponente a die gesättigten verzweigten oder unverzweigten Carbonsäuren eingesetzt.

Als Komponente b eignen sich aliphatische Carbonsäuren, die einen Schmelzpunkt von wenigstens 35 °C, vorzugsweise wenigstens 50 °C und insbesondere wenigstens 60 °C aufweisen. Zu diesen Carbonsäuren gehören in erster Linie die linearen Alkanmonocarbonsäuren mit 12 bis 22 C-Atomen synthetischen und natürlichen Ursprungs, beispielsweise Myristinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, Arachinsäure und Behensäure. Vorzugsweise werden Säuren mit 16 - 18 C-Atomen, insbesondere Palmitin- und Stearinsäure als Komponente b eingesetzt.

Obwohl deutliche positive Effekte bereits dann eintreten können, wenn nur kleine Mengen an a oder b im Gemisch aus a und b vorliegen, besteht das Carbonsäuregemisch vorzugsweise aus 5 bis 95 Gew.-% a und 95 bis 5 Gew.-% b. Insbesondere dann, wenn als Komponente a Fettsäuren verwendet werden, wird im Gemisch aus a und b ein Anteil von 20 bis 80 Gew.-% a und dementsprechend 80 bis 20 Gew.-% b besonders bevorzugt. Das Optimum des Mischungsverhältnisses hängt natürlich auch von der Wahl der jeweiligen Carbonsäuren oder Carbonsäuregemische innerhalb der Komponenten a und b ab. In vielen Fällen wird es aber bei einer Mischung aus 80 bis 50 Gew.-% a und 50 bis 20 Gew.-% b erreicht.

Die vorteilhaften Eigenschaften des erfindungsgemäßen Percarbonats, insbesondere seine hohe Lagerstabilität, beruhen auf der Verwendung des Carbonsäuregemisches aus a und b im Hüllmaterial. Neben diesem Carbonsäuregemisch kann das Hüllmaterial aber auch andere Substanzen, wie sie üblicherweise für die Umhüllung von anorganischen Peroxiden oder anderen empfindlichen Wirkstoffen verwendet werden, enthalten, sofern dadurch die positiven Wirkungen des Carbonsäuregemisches aus a und b nicht aufgehoben werden. Vorzugsweise wird das Hüllmaterial überwiegend aus dem erfindungsgemäßen Carbonsäuregemisch gebildet; insbesondere bestehen wenigstens 90 % des Hüllmaterials aus diesem Carbonsäuregemisch.

Als zusätzliche Hüllsubstanzen im Hüllmaterial werden vorzugsweise lineare primäre und sekundäre Alkohole mit 8 bis 22 C-Atomen, Additionsprodukte dieser Alkohole mit bis zu 15 Mol Ethylenoxid (EO), Ester und Alkanolamide der langkettigen aliphatischen Carbonsäuren mit 12 bis 18 C-Atomen und 1 bis 4 C-Atomen im Alkohol- bzw. Aminteil des Moleküls sowie anorganische Salze, beispielsweise Alkalisilikate, Alkalicarbonate, Alkalisulfate und Alkaliphosphate eingesetzt. Ebenfalls brauchbar als zusätzliche Hüllsubstanzen sind anionische, kationische und andere nichtionische Tenside, Silikonöle und Paraffinöle. Schließlich können dem Hüllmaterial auch Komplexbildner, beispielsweise Polycarbonsäuren, Polyphosphonsäuren oder Aminopolycarbonsäuren oder deren Salze und andere Hilfs- und Zusatzmittel beigefügt werden. Bei der Auswahl der einzelnen Hüllsubstanzen ist selbstverständlich auch darauf zu achten, daß diese Substanzen bei der späteren Verwendung des stabilisierten Percarbonats, beispielsweise in Wasch- und Reinigungsmitteln, keine Störungen oder unerwünschten Nebeneffekte verursachen. Für den eigentlichen Hüllvorgang ist es vorteilhaft, wenn das Hüllmaterial, mit Ausnahme gewisser anorganischer Bestandteile, vollständig bei Temperaturen unterhalb von 90 °C, vorzugsweise unterhalb von 80 °C aufgeschmolzen werden kann, so daß eine Beschichtung des Percarbonats mit der Schmelze möglich wird. Vorzugsweise werden deshalb als organische Einzelkomponenten im Hüllmaterial nur solche verwendet, die unterhalb 90 °C, vorzugsweise unterhalb von 80 °C schmelzen. Wasser sollte im Hüllmaterial allenfalls in geringen Mengen enthalten sein, vorzugsweise ist das Hüllmaterial wasserfrei.

Die Menge des auf das Percarbonat aufzubringenden Hüllmaterials hängt in weiten Grenzen von dem gewünschten Effekten ab. Im allgemeinen steigt die Lagerstabilität, vor allem die Resistenz gegenüber Feuchtigkeit, mit zunehmender Dicke der Hüllschicht an, während die Lösegeschwindigkeit in kaltem Wasser mit zunehmender Schichtdicke sinkt. Bei feinem Korn sind im allgemeinen größere Mengen an Hüllmaterial nötig als bei groberem Korn. Vorzugsweise werden deshalb 2 bis 15 Gew.-%, insbesondere 5 bis 12 Gew.-% an Hüllmaterial, bezogen auf das stabilisierte Percarbonat verwendet.

Bei Natriumpercarbonat, das auf die erfindungsgemäße Weise stabilisiert wird, geht man im allgemeinen von kristallinem Material aus. Geeignet sind

sowohl hochreine Qualitäten als auch technische Qualitäten, wie sie von verschiedenen Herstellern angeboten werden. Die technischen Qualitäten enthalten dabei in der Mehrzahl bereits Zusätze, die während des Herstellprozesses oder der anschließenden Granulierung des Materials zur Verbesserung der Kristalleigenschaften, der Stabilität, der Rieselfähigkeit oder anderer Eigenschaften eingearbeitet wurden. Bei diesen Zusätzen, die in der Größenordnung von einigen Gewichtsprozenten in den technischen Produkten enthalten sind, handelt es sich in den meisten Fällen um anorganische Verbindungen, in erster Linie Chloride, Silikate oder Phosphate von Alkali- oder Erdalkalimetallen. Der Aktivsauerstoffgehalt, der im reinen Natriumpercarbonat 15,3 Gew.-% beträgt, liegt in den technischen Qualitäten im allgemeinen zwischen etwa 13 und etwa 14,5 Gew.-%. Vorzugsweise geht man bei der Herstellung des erfindungsgemäßen Materials von Natriumpercarbonat mit Korngrößen zwischen etwa 0,2 und etwa 0,8 mm aus, doch ist es ohne weiteres möglich, auch feineres oder groberes Material zu verwenden. Die Korngröße der technischen Qualitäten ergibt sich dabei entweder durch gezielte Führung des Kristallisationsprozesses oder durch nachfolgende agglomerierende Granulation von feinerem Material.

Die Aufbringung der erfindungsgemäßen Hüllschicht kann mit verschiedensten für derartige Maßnahmen gebräuchlichen Verfahren durchgeführt werden, wobei sich gezeigt hat, daß die vorteilhaften Eigenschaften des stabilisierten Percarbonats weitgehend unabhängig vom gewählten Umhüllungsverfahren sind. So kann man beispielsweise das körnige Percarbonat in einer geeigneten Mischtrommel mit einer Lösung oder Suspension des Hüllmaterials in einem geeigneten organischen Lösungsmittel gleichmäßig besprühen und anschließend unter Anwendung von Vakuum und/oder erhöhter Temperatur vom Lösungsmittel befreien. Ebenso ist es möglich, das Percarbonat in einem Kneter mit dem Hüllmaterial intensiv zu vermischen. Bevorzugt werden jedoch die Verfahren, bei denen das körnige Percarbonat mit dem geschmolzenen Hüllmaterial in innigen Kontakt gebracht und dann in Bewegung abgekühlt wird. Diese Verfahren werden wiederum vorzugsweise in Feststoffmischern mit Sprüheinrichtung, beispielsweise Loedige-Mischern oder in Wirbelbettanlagen durchgeführt. Vorzugsweise wird das gesamte Hüllmaterial in einem Schritt aufgebracht, doch kann es auch zweckmäßig sein, die Hülle aus mehreren Schichten aufzubauen, die nacheinander aufgebracht werden und

die gleiche oder verschiedene Zusammensetzung aufweisen, solange sich die Gesamtzusammensetzung der Hülle im erfindungsgemäßen Rahmen bewegt. Die bevorzugten Herstellungsverfahren sind ein weiterer Gegenstand dieser Erfindung.

Beispiele

1. Handelsübliches Natriumpercarbonat der Firma Degussa mit einer Korngrößenverteilung von 94 Gew.-% zwischen 0,2 und 0,8 mm wurde in einem Turbula-Mischer (Firma Balhofen, Basel) mit den Schmelzen verschiedener Carbonsäuren oder Carbonsäuremischungen 10 Minuten bei etwa 60 °C intensiv vermengt. Die Ansatzgröße lag jeweils bei etwa 500 g. Innerhalb von etwa 30 Minuten kühlten die Produkte dann im Mischer unter weiterer Bewegung auf Raumtemperatur ab. Die einzelnen Produkte hatten folgende Zusammensetzung:

a) 92,5 Gew.-% Natriumpercarbonat
 7,5 Gew.-% C_8/C_{10}-Fettsäure (Edenor V 85 KR, Henkel)
b) 92,5 Gew.-% Natriumpercarbonat
 7,5 Gew.-% Isostearinsäure (Prisorine 3501, Unichema)
c) 92,5 Gew.-% Natriumpercarbonat
 7,5 Gew.-% eines 1 : 1-Gemisches aus C_8/C_{10}-Fettsäure (Edenor V 85 KR) und technischer Stearinsäure
d) 92,5 Gew.-% Natriumpercarbonat
 7,5 Gew.-% eines 1 : 1-Gemisches aus Isostearinsäure und technischer Stearinsäure

Alle 4 Produkte lösten sich in kaltem Wasser beim Rühren innerhalb von 4 - 5 Minuten Minuten auf. Die Produkte c und d zeigten einwandfreies Rieselverhalten, während bei den Produkten a und b eine gewisse Klebrigkeit zu beobachten war.

Zur Prüfung der Lagerstabilität wurden die Produkte a bis d jeweils in Mengen von 20 Gew.-% in einem zweiten Turbula-Mischer mit einem pulverförmigen Basiswaschmittel vermengt. Dieses Waschmittel hatte folgende Zusammensetzung:

16 Gew.-% Na-Dodecylbenzolsulfonat
5 Gew.-% Talgalkoholethoxylat
20 Gew.-% Na_2CO_3
8,5 Gew.-% Natriumsilikat
4,5 Gew.-% Acrylsäure-Maleinsäure-Copolymerisat

28 Gew.-% Zeolith A
2 Gew.-% Tetraacetylethylendiamin (Granulat 96 %ig)
16 Gew.-% Kleinbestandteile (unter anderem Enzym, optischer Aufheller, Parfüm), Na_2SO_4 und Wasser

Die Lagerung der so hergestellten Waschmittelproben erfolgte in offenen Polyethylenbechern in einem geschlossenen Raum bei 43 °C und 98 % relativer Feuchtigkeit. Zu Beginn der Lagerung und nach 2 Wochen wurde der Aktivsauerstoffgehalt dieser Waschmittelproben auf jodometrischem Wege bestimmt. Im folgenden ist angegeben, wieviel Prozent des ursprünglich vorhandenen Aktivsauerstoffs nach der Lagerung unter diesen Bedingungen noch vorhanden war. Zum Vergleich ist eine Waschmittelprobe angeführt, die nicht umhülltes Percarbonat der gleichen Qualität enthielt:

Waschmittel mit Percarbonat	Erhaltungsgrad (%) des Aktivsauerstoffs
(a)	22
(b)	28
(c)	36
(d)	38
nicht umhüllt	4

Aus den Werten wird die besondere Stabilität der erfindungsgemäßen Produkte (c und d) deutlich. Wurden diese Proben in kaschierten Waschmittelpaketen bei 30 °C und 80 % relativer Feuchtigkeit gelagert, betrug der Erhaltungsgrad des Aktivsauerstoffs nach 8 Wochen 82 % beziehungsweise 73 % gegenüber 21 % bei nicht umhüllten Natriumpercarbonat.

2. In einem Lödige-Mischer wurden jeweils 2kg Percarbonat der auch in Beispiel 1 verwendeten Qualität innerhalb von etwa 10 Minuten mit Hilfe der Mantelheizung unter Umwälzung (ca. 100 Umdrehungen pro

Minute) auf Temperaturen von 50 bis 80 °C gebracht. Dann wurden innerhalb von 2 Minuten geschmolzene Fettsäuren jeweils verschiedener Qualität auf das Percarbonat unter weiterer Umwälzung aufgedüst und anschließend das umhüllte Material im laufenden Mischer auf Raumtemperatur abgekühlt (ca. 20 Minuten).

Die so hergestellten Produkte hatten folgende Zusammensetzung:

a) 92,5 Gew.-% Natriumpercarbonat
 7,5 Gew.-% eines 1 : 1 Gemisches aus C_8/C_{10}-Fettsäure (Edenor V 85 KR) und technischer Stearinsäure
b) 92,5 Gew.-% Natriumpercarbonat
 7,5 Gew.-% eines 1 : 1 Gemisches aus Isostearinsäure und technischer Stearinsäure
c) 92,5 Gew.-% Natriumpercarbonat
 7,5 Gew.-% technischer Stearinsäure

Die Prüfung der Lagerstabilität erfolgte in 20 %iger Aufmischung mit einem Waschmittel wie in Beispiel 1 angegeben. Die Proben wurden bei 40 °C über 8 Wochen in geschlossenen Polyethylengefäßen gelagert. Zum Vergleich wurden Waschmittelproben gelagert, die nicht umhülltes Percarbonat beziehungsweise Perborat-Tetrahydrat enthielten.

Waschmittel mit Percarbonat	Erhaltungsgrad (%) des Aktivsauerstoffs
a	54
b	52
c	27
nicht umhüllt	8
Perborat	43

Auch aus diesen Versuchen wird die besondere Stabilität der erfindungsgemäßen Produkte (a und b) deutlich.

Patentansprüche

1. Natriumpercarbonat, das durch Umhüllung mit langkettigen aliphatischen Carbonsäuren mit wenigstens 8 C-Atomen gegen Zersetzung stabilisiert ist, dadurch gekennzeichnet, daß die Hüllsubstanz zumindest teilweise aus einem Gemisch von
 a) mindestens einer unterhalb 35 °C schmelzenden Carbonsäure und
 b) mindestens einer bei 35 °C oder darüber schmelzenden Carbonsäure besteht.

2. Stabilisiertes Percarbonat nach Anspruch 1, bei dem das Carbonsäuregemisch aus 5 bis 95 Gew.-% a und 95 bis 5 Gew.-% b besteht.

3. Stabilisiertes Percarbonat nach Anspruch 2, bei dem das Carbonsäuregemisch aus 20 bis 80 Gew.-% a und 80 bis 20 Gew.-% b, vorzugsweise 50 bis 80 Gew.-% a und 50 bis 20 Gew.-% b besteht.

4. Stabilisiertes Percarbonat nach einem der Ansprüche 1 bis 3, bei dem die Carbonsäure a ausgewählt ist aus der Gruppe lineare Alkancarbonsäuren mit 8 bis 11 C-Atomen und deren Gemische.

5. Stabilisiertes Percarbonat nach einem der Ansprüche 1 bis 3, bei dem die Carbonsäure a ausgewählt ist aus der Gruppe iso-Stearinsäure, iso-Palmitinsäure, iso-Nonansäure und deren Gemische.

6. Stabilisiertes Percarbonat nach einem der Ansprüche 1 bis 3, bei dem die Carbonsäure b ausgewählt ist aus der Gruppe der linearen Alkanmonocarbonsäuren mit 12 bis 22 C-Atomen, vorzugsweise mit 16 bis 18 C-Atomen, und deren Gemische.

7. Stabilisiertes Percarbonat nach einem der Ansprüche 1 bis 3, bei dem die weiteren Bestandteile des Hüllmaterials ausgewählt sind aus der Gruppe umfassend lineare primäre und sekundäre Alkohole mit 8 bis 22 C-Atomen, Additionsprodukte dieser Alkohole mit bis zu 15 Mol Ethylenoxid, Ester und Alkanolamide der langkettigen aliphatischen Carbon-

säuren mit 12 bis 18 C-Atomen und 1 bis 4 C-Atomen im Alkohol bzw. Aminteil des Moleküls, Alkalisilikate, Alkalicarbonate, Alkalisulfate, Alkaliphosphate und deren Gemische.

8. Stabilisiertes Percarbonat nach Anspruch 7, bei dem der Gehalt an a + b mindestens 90 Gew.-% des Hüllmaterials ausmacht.

9. Stabilisiertes Percarbonat nach einem der Ansprüche 1 bis 3, bei dem die Menge an Hüllsubstanz 2 bis 15, vorzugsweise 5 bis 12 % des Gesamtgewichts ausmacht.

10. Verfahren zur Herstellung eines stabilisierten Percarbonats nach einem der Ansprüche 1 bis 9, bei dem das körnige Percarbonat mit dem geschmolzenen Hüllmaterial in innigen Kontakt gebracht und dann in Bewegung abgekühlt wird.

11. Verfahren nach Anspruch 10, bei dem ein Feststoffmischer oder ein Wirbelbett zur Umhüllung eingesetzt werden.

12. Verwendung eines stabilisierten Percarbonats nach einem der Ansprüche 1 bis 9 als oxidierenden Wirkstoff in Wasch-, Reinigungs- oder Desinfektionsmitteln.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/EP 92/00577

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.[5]: C 01 D 15/10; A 61 K 33/00; C 11 D 3/39

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.[5]: C 01 D; C 01 B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP, A, 0 407 189 (TOKAI DENKA KOGYO K.K.) 9 January 1991 see page 1, line 2 - line 3; claims 1,2,5 see page 1, line 50 - page 3, line 7 see page 3, line 24 - line 27 -.-	1,5-7,9,12
X	US, A, 4 078 099 (L.R. MAZZOLA) 7 March 1978 see column 3, line 30 - line 33; claims 1,4,5 see example 14 -.-	1,2,5,6,10-12
A	US, A, 3 459 665 (J. SCHIEFER ET AL.) 5 August 1969	

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
22 May 1992 (22.05.92)	1 June 1992 (01.06.92)
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO. EP 9200577 SA 57415

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report. The members are as contained in the European Patent Office EDP file on 22/05/92
The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
EP-A-0407189	09-01-91	JP-A-	3040909	21-02-91
US-A-4078099	07-03-78	AU-B-	508961	17-04-80
		AU-A-	2806777	20-09-79
		CA-A-	1095662	17-02-81
		GB-A-	1591335	17-06-81
		JP-C-	1283187	27-09-85
		JP-A-	53026782	13-03-78
		JP-B-	60006400	18-02-85
		US-A-	4136052	23-01-79
		US-A-	4327151	27-04-82
		US-A-	4126717	21-11-78
US-A-3459665	05-08-69	BE-A-	675740	28-07-66
		BE-A-	678446	26-09-66
		CA-A-	780378	
		CH-A-	482828	15-12-69
		DD-A-	54447	
		DE-B-	1277493	
		DE-B-	1277494	
		FR-A-	1476920	
		GB-A-	1077498	
		NL-A-	6602530	28-09-66
		NL-A-	6602531	04-01-67
		ZA-A-	661731	
		AU-A-	769866	
		BE-A-	683529	03-01-67
		CH-A-	473890	15-06-69
		DD-A-	56326	
		DE-B-	1278669	
		FR-A-	1485163	
		GB-A-	1077903	
		US-A-	3441507	29-04-69
		ZA-A-	663919	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP 92/00577

I. KLASSIFIKATION DES ANMELDUNGSGEGENSTANDS (bei mehreren Klassifikationssymbolen sind alle anzugeben)[6]

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

Int.Kl. 5 C01D15/10; A61K33/00; C11D3/39

II. RECHERCHIERTE SACHGEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff [7]

Klassifikationssystem	Klassifikationssymbole
Int.Kl. 5	C01D ; C01B

Recherchierte nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Sachgebiete fallen [8]

III. EINSCHLAGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN [9]

Art.[*]	Kennzeichnung der Veröffentlichung[11], soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile[12]	Betr. Anspruch Nr.[13]
X	EP,A,0 407 189 (TOKAI DENKA KOGYO K. K.) 9. Januar 1991 siehe Seite 1, Zeile 2 - Zeile 3; Ansprüche 1,2,5 siehe Seite 1, Zeile 50 - Seite 3, Zeile 7 siehe Seite 3, Zeile 24 - Zeile 27 ---	1,5-7,9, 12
X	US,A,4 078 099 (L. R. MAZZOLA) 7. März 1978 siehe Spalte 3, Zeile 30 - Zeile 33; Ansprüche 1,4,5 siehe Beispiel 14 ---	1,2,5,6, 10-12
A	US,A,3 459 665 (J. SCHIEFER ET AL.) 5. August 1969 ---	

[*] Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen [10]:

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

IV. BESCHEINIGUNG

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
22.MAI 1992	01 JUN 1992
Internationale Recherchenbehörde	**Unterschrift des bevollmächtigten Bediensteten**
EUROPAISCHES PATENTAMT	VAN BELLINGEN I.

ANHANG ZUM INTERNATIONALEN RECHERCHENBERICHT ÜBER DIE INTERNATIONALE PATENTANMELDUNG NR.

EP 9200577
SA 57415

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten internationalen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.
Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am 22/05/92
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP-A-0407189	09-01-91	JP-A-	3040909	21-02-91
US-A-4078099	07-03-78	AU-B-	508961	17-04-80
		AU-A-	2806777	20-09-79
		CA-A-	1095662	17-02-81
		GB-A-	1591335	17-06-81
		JP-C-	1283187	27-09-85
		JP-A-	53026782	13-03-78
		JP-B-	60006400	18-02-85
		US-A-	4136052	23-01-79
		US-A-	4327151	27-04-82
		US-A-	4126717	21-11-78
US-A-3459665	05-08-69	BE-A-	675740	28-07-66
		BE-A-	678446	26-09-66
		CA-A-	780378	
		CH-A-	482828	15-12-69
		DD-A-	54447	
		DE-B-	1277493	
		DE-B-	1277494	
		FR-A-	1476920	
		GB-A-	1077498	
		NL-A-	6602530	28-09-66
		NL-A-	6602531	04-01-67
		ZA-A-	661731	
		AU-A-	769866	
		BE-A-	683529	03-01-67
		CH-A-	473890	15-06-69
		DD-A-	56326	
		DE-B-	1278669	
		FR-A-	1485163	
		GB-A-	1077903	
		US-A-	3441507	29-04-69
		ZA-A-	663919	

EPO FORM P0751